

06. 4. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 22 APR 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 4月 8日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-103566  
[ST. 10/C]: [JP 2003-103566]

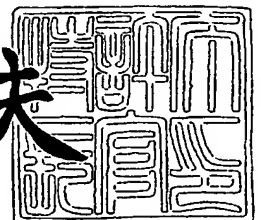
出 願 人  
Applicant(s): 日本化薬株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 NKS2542  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G02F  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都北区赤羽北 1 - 1 5 - 5 - 3 0 4  
    【氏名】 今泉 雅裕  
【発明者】  
    【住所又は居所】 埼玉県さいたま市大宮区北袋町 2 - 3 3 6 - 4 1 0  
    【氏名】 落 直之  
【発明者】  
    【住所又は居所】 埼玉県さいたま市中央区上落合 6 - 1 1 - 1 0  
    【氏名】 工藤 勝  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都北区志茂 3 - 3 3 - 5  
    【氏名】 市村 純夫  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都北区志茂 5 - 4 0 - 2  
    【氏名】 西原 栄一  
【発明者】  
    【住所又は居所】 埼玉県さいたま市中央区上落合 6 - 7 - 1 7 - 2 0 3  
    【氏名】 浅野 豊文  
【発明者】  
    【住所又は居所】 山口県厚狭郡山陽町殿町カヤホーム B - 3 0 4  
    【氏名】 板井 政幸

【特許出願人】

【識別番号】 000004086

【氏名又は名称】 日本化薬株式会社

【代表者】 中村 輝夫

【電話番号】 03-3237-5234

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010319

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

**【書類名】 明細書**

**【発明の名称】** 液晶シール剤およびそれを用いた液晶表示セル

**【特許請求の範囲】**

**【請求項 1】** エポキシ樹脂 (a) 及び、熱硬化剤 (b) 及び平均粒径  $3\ \mu\text{m}$  以下の充填材 (c) を含有し、エポキシ樹脂 (a) がビスフェノール S 型であることを特徴とする液晶シール剤。

**【請求項 2】** 熱硬化剤 (b) が多官能ジヒドラジド類である請求項 1 に記載の液晶シール剤。

**【請求項 3】** 多官能ジヒドラジド類がイソフタル酸ジヒドラジドである請求項 2 に記載の液晶シール剤。

**【請求項 4】** 多官能ジヒドラジド類がバリニヒダントイン骨格を有するジヒドラジド類である請求項 2 に記載の液晶シール剤。

**【請求項 5】** 熱硬化剤 (b) が多価フェノール化合物である請求項 1 に記載の液晶シール剤。

**【請求項 6】** エポキシ樹脂 (a) と熱硬化剤 (b) との配合比が、該エポキシ樹脂 (a) 1 当量に対し、該熱硬化剤 (b) 0.8～3 当量であり、且つ平均粒径  $3\ \mu\text{m}$  以下の充填材 (c) の液晶シール剤中の含有量が 5～40 重量%である請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の液晶シール剤。

**【請求項 7】** 更に (メタ) アクリル基を含有する硬化性樹脂 (d)、ラジカル発生型光重合開始剤 (e) を成分として含有する請求項 1 乃至 6 の何れか 1 項に記載の液晶シール剤。

**【請求項 8】** (メタ) アクリル基を含有する硬化性樹脂 (d) が芳香族エポキシ樹脂の (メタ) アクリレートである請求項 7 に記載の液晶シール剤。

**【請求項 9】** (メタ) アクリル基を含有する硬化性樹脂 (d) がエポキシ樹脂 (a) の部分 (メタ) アクリレート及び／又は全 (メタ) アクリレートである請求項 7 又は 8 に記載の液晶シール剤。

**【請求項 10】** ラジカル型光重合開始剤 (e) がカルバゾール系光重合開始剤である請求項 7 乃至 9 の何れか一項に記載の液晶シール剤。

**【請求項 11】** ラジカル型光重合開始剤 (e) がアクリジン系光重合開始剤であ

る請求項 7 乃至 9 の何れか一項に記載の液晶シール剤。

【請求項 12】更にシランカップリング剤 (f) を含有する請求項 1 乃至 11 の何れか 1 項に記載の液晶シール剤。

【請求項 13】エポキシ樹脂 (a)、熱硬化剤 (b)、及び平均粒径  $3\ \mu\text{m}$  以下の充填材 (c)、(メタ)アクリル基を含有する硬化性樹脂 (d)、ラジカル発生型光重合開始剤 (e)、シランカップリング剤 (f) の含有量が、液晶シール剤中 (a) 成分 5～80 重量%、(b) 成分 2～20 重量%、(c) 成分 5～50 重量%、(d) 成分 5～80 重量%、(e) 成分 0.1～3 重量%、(f) 成分 0.2～2 重量%である請求項 12 に記載の液晶シール剤。

【請求項 14】請求項 1 乃至 13 の何れか一項に記載の液晶シール剤の硬化物でシールされた液晶表示セル。

【請求項 15】2 枚の基板により構成される液晶表示セルにおいて、一方の基板に形成された請求項 1 乃至請求項 13 の何れか一項に記載の液晶シール剤堰の内側に液晶を滴下した後、もう一方の基板を貼り合わせ、次いで硬化することの特徴とする液晶表示セルの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、液晶シール剤及びそれを用いた液晶表示セルに関する。より詳しくは、液晶滴下工法による液晶表示セルの製造に好適な液晶シール剤及びそれを用いて製造された液晶表示セルに関する。

#### 【0002】

#### 【従来の技術】

近年の液晶表示セルの大型化に伴い、液晶表示セルの製造法として、より量産性の高い、いわゆる液晶滴下工法が提案されている（特許文献 1、特許文献 2 を参照）。それらの方法においては、一方の基板に形成された液晶シール剤の堰の内側に液晶を滴下した後、もう一方の基板を貼り合わせるにより液晶が封止された液晶表示セルが製造される。

しかし、液晶滴下工法は、液晶シール剤が未硬化の状態で液晶に接触するため

、液晶表示セル製造時に液晶シール剤の成分が液晶に溶解して液晶の比抵抗を低下させてしまうという問題点があり、液晶表示セルの量産方法として本格的には普及していない。

#### 【0003】

液晶滴下工法において、液晶シール剤の貼り合わせ後の硬化方法として、熱硬化法、光硬化法、光熱硬化併用法の3つの方法が考えられている。熱硬化法では、加熱による液晶の膨張により低粘度化した硬化途中の液晶シール剤から液晶が漏れてしまうという問題と低粘度化した液晶シール剤の成分が液晶に溶解してしまうという問題があり、これらの問題は解決が困難であり、いまだ実用化されていない。

#### 【0004】

一方、光硬化法に用いられる液晶シール剤としては、光重合開始剤の種類によりカチオン重合型とラジカル重合型の2種類が挙げられる。カチオン重合型の液晶シール剤については、光硬化の際にイオンが発生するため、これを液晶滴下工法に使用した場合、接触状態の液晶中にイオン成分が溶出し、液晶の比抵抗を低下させるという問題がある。又、ラジカル重合型の液晶シール剤については光硬化時の硬化収縮が大きいために、接着強度が十分でないという問題がある。更に、カチオン重合型とラジカル重合型の両方の光硬化法に関わる問題点として、液晶表示セルのアレイ基板のメタル配線部分やカラーフィルター基板のブラックマトリックス部分により液晶シール剤に光が当たらない遮光部分が生じるため、遮光部分が未硬化になるという問題が生じる。

#### 【0005】

このように熱硬化法、光硬化法は様々な問題点を抱えており、現実には光熱硬化併用法が最も実用的な工法と考えられている。光熱硬化併用法は、基板に挟まれた液晶シール剤に光を照射して一次硬化させた後、加熱して二次硬化させることを特徴とする。光熱硬化併用法に用いる液晶シール剤に要求される特性としては、光照射前後、加熱硬化前後の各工程において液晶シール剤が液晶を汚染しないことが重要であり、特に先に述べた遮光部分に対する対策、すなわち、光硬化しなかった部分が熱硬化する際のシール剤成分の液晶溶出に対する対策が必要

になってくる。その解決方法としては、1. シール剤成分が溶出する前に低温速硬化させる、2. シール剤を液晶組成物に溶出し難い成分で構成する等が考えられる。当然、低温速硬化とすることは同時に使用時のポットライフが悪くなることを意味するので実用上大きな問題となる。故にポットライフが長く液晶汚染性の低い液晶シール剤を実現する為には、液晶組成物に溶出し難い成分で構成することが必要になってくる。しかしながら、一般によく知られているエポキシ樹脂、例えばビスフェノールAエポキシ樹脂やビスフェノールFエポキシ樹脂は液晶との相溶性が良いため、汚染性の観点からシール剤構成成分として適しているとは言い難い。

#### 【0006】

特許文献3では、滴下工法用液晶シール剤として、樹脂主成分に特許文献4記載の部分（メタ）アクリレート化したビスフェノールA型エポキシ樹脂を使用する提案がなされている。しかしながら（メタ）アクリレート化することにより液晶への溶解性は低下するものの充分とはいえず、また未反応で残存した原料エポキシ樹脂が液晶を汚染する問題も解決することが困難である。

#### 【0007】

以上述べてきたように、従来提案されてきた液晶滴下工法用の光熱硬化併用型液晶シール剤は、液晶汚染性、接着強度、室温での可使時間、低温硬化性等のすべてについて満足の得られるものではない。

#### 【0008】

【特許文献1】 特開昭63-179323号公報

【特許文献2】 特開平10-239694号公報

【特許文献3】 特開2001-133794号公報（請求項1、[0021]）

【特許文献4】 特開平5-295087号公報

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、液晶滴下工法による液晶表示装置に用いられる液晶シール剤の開発、特に一方の基板に形成された液晶シール剤の堰の内側に液晶を滴下した後、もう一方の基板を貼り合わせて、液晶シール部に光照射後、加熱硬化する

液晶滴下工法による液晶表示装置に用いられる液晶シール剤の開発にある。すなわち、本発明は、製造工程を通して液晶に対して極めて汚染性が低く、基板への塗布作業性、貼り合わせ性、接着強度、室温での可使時間（ポットライフ）、低温硬化性に優れる液晶シール剤を提案することを目的とする。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは前記した課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、ビスフェノールSとエピハロヒドリンの反応物から得られるエポキシ樹脂が液晶組成物に対し溶解性が低いこと、これを用いた特定の組成を有する樹脂組成物が前記目的を達するものであることを見出し、本発明を完成させたものである。

即ち、本発明は、

#### 【0011】

(1) エポキシ樹脂 (a) 及び、熱硬化剤 (b) 及び平均粒径  $3\ \mu\text{m}$  以下の充填材 (c) を含有し、エポキシ樹脂 (a) がビスフェノールS型であることを特徴とする液晶シール剤、

(2) 熱硬化剤 (b) が多官能ジヒドラジド類である (1) に記載の液晶シール剤、

(3) 多官能ジヒドラジド類がイソフタル酸ジヒドラジドである (2) に記載の液晶シール剤、

(4) 多官能ジヒドラジド類がバリニヒダントイン骨格を有するジヒドラジド類である (2) に記載の液晶シール剤、

(5) 熱硬化剤 (b) が多価フェノール化合物である (1) に記載の液晶シール剤、

(6) エポキシ樹脂 (a) と熱硬化剤 (b) との配合比が、該芳香族エポキシ樹脂 (a) 1当量に対し、該熱硬化剤 (b) 0.8～3当量であり、且つ平均粒径  $3\ \mu\text{m}$  以下の充填材 (c) の液晶シール剤中の含有量が5～40重量%である (1) ないし (5) のいずれか1項に記載の液晶シール剤、

(7) 更に (メタ) アクリル基を含有する硬化性樹脂 (d)、ラジカル発生型光重合開始剤 (e) を成分として含有する (1) 乃至 (6) の何れか1項に記載の



液晶シール剤、

(8) (メタ) アクリル基を含有する硬化性樹脂 (d) が芳香族エポキシ樹脂の (メタ) アクリレートである (7) に記載の液晶シール剤、

(9) (メタ) アクリル基を含有する硬化性樹脂 (d) がエポキシ樹脂 (a) の部分 (メタ) アクリレート及び／又は全 (メタ) アクリレートである (7) 又は (8) に記載の液晶シール剤、

(10) ラジカル型光重合開始剤 (e) がカルバゾール系光重合開始剤である (7) 乃至 (9) の何れか一項に記載の液晶シール剤、

(11) ラジカル型光重合開始剤 (e) がアクリジン系開始剤である (7) 乃至 (9) の何れか一項に記載の液晶シール剤、

(12) 更にシランカップリング剤 (f) を含有する (1) 乃至 (11) の何れか1項に記載の液晶シール剤、

(13) エポキシ樹脂 (a)、熱硬化剤 (b)、及び平均粒径  $3\ \mu\text{m}$  以下の充填材 (c)、(メタ) アクリル基を含有する硬化性樹脂 (d)、ラジカル発生型光重合開始剤 (e)、シランカップリング剤 (f) の含有量が、液晶シール剤中 (a) 成分 5～80 重量%、(b) 成分 2～20 重量%、(c) 成分 5～50 重量%、(d) 成分 5～80 重量%、(e) 成分 0.1～3 重量%、(f) 成分 0.2～2 重量%である (12) に記載の液晶シール剤、

(14) (1) 乃至 (13) の何れか一項に記載の液晶シール剤の硬化物でシールされた液晶表示セル、

(15) 2枚の基板により構成される液晶表示セルにおいて、一方の基板に形成された (1) 乃至 (13) の何れか一項に記載の液晶シール剤堰の内側に液晶を滴下した後、もう一方の基板を貼り合わせ、次いで硬化することを特徴とする液晶表示セルの製造方法、

に関する。

## 【0012】

### 【発明の実施の形態】

本発明の液晶シール剤は、エポキシ樹脂 (a) 及び、熱硬化剤 (b) 及び平均粒径  $3\ \mu\text{m}$  以下の充填材 (c) を含有し、エポキシ樹脂 (a) がビスフェノール

S型であることを特徴とする。

【0013】

本発明に用いられるエポキシ樹脂 (a) はビスフェノール S 型エポキシ樹脂である。エポキシ樹脂 (a) は、ビスフェノール S とエピハロヒドリンの反応物から得られる。

【0014】

また、本発明は、従来公知のエポキシ樹脂との併用を制限するものではない。例えば、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアネート、含複素環エポキシ樹脂、水添加ビスフェノール A 型エポキシ樹脂等があげられ、さらには特性を悪化させない範囲でこれ以外のエポキシ樹脂を併用しても構わない。また本発明のビスフェノール S 型エポキシ樹脂は単独でも、他のエポキシ樹脂を含めた併用でも構わない。

【0015】

本発明の液晶シール剤は熱硬化剤 (b) を含有する。熱硬化剤についてはエポキシ樹脂と反応して硬化物を形成するものであれば特に限定されるものではないが、加熱した時に液晶シール剤が液晶を汚染することなく均一に速やかに反応を開始すること、使用時には室温下における経時的な粘度変化が少ないことが重要である。熱硬化条件としては液晶滴下方式の場合、封入される液晶の特性低下を最小限に留める為、一般に 120℃、1 時間程度での低温硬化能が求められている。以上の点を鑑みて、本発明の液晶シール剤における熱硬化成分として特に多官能ジヒドラジド類、多価フェノール類を使用することが好ましい。

【0016】

多官能ジヒドラジド類とは分子中に 2 個以上のヒドラジド基を有するものを指し、その具体例としては、例えば、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ピメリン酸ジヒドラジド、スベリン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド、ヘキサデカン酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、ジグリコール酸ジヒドラジド、酒石酸ジヒドラジド、リンゴ酸ジヒドラジド等の脂肪酸骨格からな

る二塩基酸ジヒドラジド類、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、2, 6-ナフトエ酸ジヒドラジド、4, 4'-ビスベンゼンジヒドラジド、1, 4-ナフトエ酸ジヒドラジド、2, 6-ピリジンジヒドラジド、1, 2, 4-ベンゼントリヒドラジド、ピロメリット酸テトラヒドラジド、1, 4, 5, 8-ナフトエ酸テトラヒドラジド等の芳香族ジヒドラジド類、1, 3-ビス(ヒドラジノカルボノエチル)-5-イソプロピルヒダントイン等のバリンヒダントイン骨格を有するジヒドラジド類が挙げられるが、これらに限定されるものではない。多官能ジヒドラジド類を硬化剤として使用する場合には、潜在性硬化剤とするために、粒径を細かくして均一に分散することが好ましい。多官能ジヒドラジド類のうち、特に好ましいのはイソフタル酸ジヒドラジド、バリンヒダントイン骨格を有するジヒドラジド類であり、その平均粒径は、大きすぎると狭ギャップの液晶セル製造時に上下ガラス基板の貼り合わせ時のギャップ形成がうまくできない等の不良要因となるため、3  $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは2  $\mu\text{m}$ 以下である。また、同様に最大粒径は8  $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは5  $\mu\text{m}$ 以下である。硬化剤の粒径はレーザー回折・散乱式粒度分布測定器(乾式)(株式会社セイシン企業製; LMS-30)により測定した。

#### 【0017】

また、多価フェノール類を硬化剤として使用する場合には、均一系として使用することが好ましい。多価フェノールの例としては、フェノール・ホルムアルデヒド重縮合物、クレゾールホルムアルデヒド重縮合物、ヒドロキシベンズアルデヒド・フェノール重縮合物、クレゾール・ナフトール・ホルムアルデヒド重縮合物、レゾルシン・ホルマリン重縮合物、フルフラール・フェノール重縮合物、 $\alpha$ -ヒドロキシフェニル- $\omega$ -ヒドロポリ(ビフェニルジメチレン-ヒドロキシフェニレン)等の多官能ノボラック類、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、チオジフェノール、4, 4'-ビフェニルフェノール、ジヒドロキシナフタレン等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

#### 【0018】

本発明の液晶シール剤中、熱硬化剤(b)の配合比は、活性水素当量で、エポキシ樹脂(a)に対して0.8~3.0当量が好ましく、より好ましくは0.9

～2.0重量部である。熱硬化剤（b）の量が0.8当量より少ないと熱硬化反応が不十分となり、接着力、ガラス転移点が低くなる虞がある。一方、当量が3.0より多いと、硬化剤が残留して接着力が低下し、ポットライフが悪化する懸念がある。

#### 【0019】

本発明で使用する充填材（c）としては特に限定されるものではなく、例えば溶融シリカ、結晶シリカ、シリコンカーバイド、窒化珪素、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、マイカ、タルク、クレー、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸リチウムアルミニウム、珪酸ジルコニウム、チタン酸バリウム、ガラス繊維、炭素繊維、二硫化モリブデン、アスベスト等が挙げられ、好ましくは溶融シリカ、結晶シリカ、窒化珪素、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、マイカ、タルク、クレー、アルミナ、水酸化アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウムであり、更に好ましくは溶融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、タルク等である。前記の充填剤は2種以上を混合して用いても良い。これらの充填材の平均粒径が、 $3\mu\text{m}$ 以下のものを使用することが好ましい。平均粒径が $3\mu\text{m}$ より大きいと、液晶セル製造時の上下ガラス基板の貼り合わせ時のギャップ形成が適切にできなくなる虞がある。

#### 【0020】

本発明で使用する充填材（c）の液晶シール剤中の含有量は、通常5～40重量%、好ましくは15～25重量%である。充填材の含有量が5重量%より低い場合、ガラス基板に対する接着強度が低下し、また耐湿信頼性も劣るために、吸湿後の接着強度の低下も大きくなる。又、充填材の含有量が40重量%より多い場合、充填剤含有量が多すぎるため、つぶれにくく液晶セルのギャップ形成ができなくなる虞がある。

#### 【0021】

本発明の液晶シール剤は、エポキシ樹脂由来の加水分解性塩素量が600ppm以下であるものが好ましく、300ppm以下であるものがより好ましい。加

水分分解性塩素量が600ppmより多くなると液晶に対する液晶シール剤の汚染性が問題になる虞がある。加水分解性塩素量は、例えば次のようにして定量される。まず、約0.5gのエポキシ樹脂を20mlのジオキサンに溶解し、1NのKOH／エタノール溶液5mlで30分還流した後、0.01N硝酸銀溶液で滴定することにより定量することができる。

#### 【0022】

本発明の液晶シール剤を液晶滴下方式に適用する為には、光熱併用硬化系とすることが好ましい。光熱硬化併用系では、基板に挟まれた液晶シール剤に光を照射して一次硬化させた後、加熱して二次硬化させることを特徴とする。光熱併用硬化系とすることを目的として本発明の液晶シール剤に、(メタ)アクリル基を含有する硬化性樹脂(d)、ラジカル発生型光重合開始剤(e)を含有させてもよい。(ここで「(メタ)アクリル」とは「アクリル」及び／又は「メタクリル」を意味する。以下同様。)

#### 【0023】

(メタ)アクリル基を含有する硬化性樹脂(d)は特に限定されるものではないが、2官能以上のエポキシ樹脂を(メタ)アクリル化したものが好ましい。2官能以上のエポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、チオジフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、イソシアヌレート型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン骨格を有するフェノールノボラック型エポキシ樹脂、その他、二官能フェノール類のジグリシジルエーテル化物、二官能アルコール類のジグリシジルエーテル化物、およびそれらのハロゲン化物、水素添加物などが挙げられる。これらのうち液晶に対する溶解性が小さいものが好ましく、具体的には2官能以上の芳香族エポキシ樹脂の(メタ)アクリレートが好ましく、更に好ましくは2官能の芳香族エポキシ樹脂の(メタ)アクリレート、具体的にはビスフェノール型エ

ポキシ樹脂の（メタ）アクリレートである。

#### 【0024】

この光熱併用硬化系の本発明の液晶シール剤も、エポキシ樹脂由来の加水分解性塩素量が600ppm以下、より好ましくは300ppm以下であるものが好ましい。加水分解性塩素量が600ppmより多くなると液晶に対する液晶シール剤の汚染性が問題になる虞がある。加水分解性塩素量は、上記と同様にして定量することができる。なお、エポキシ樹脂由来の加水分解性塩素は、上記のエポキシ樹脂（a）由来のものと、（メタ）アクリレート製造時に使用するエポキシ樹脂由来のものがある。ここでいうエポキシ樹脂由来の加水分解性塩素量とは、その総量のことである。

#### 【0025】

本発明において使用するエポキシ（メタ）アクリレートは、前述したエポキシ樹脂に（メタ）アクリル酸を、触媒と重合防止剤の存在下に、エステル化させることにより得られる。反応時は希釈溶剤としてトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；1，4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのグリコール誘導体；シクロヘキサノン、シクロヘキサノールなどの脂環式炭化水素及び石油エーテル、石油ナフサなどの石油系溶剤類の1種又は2種以上を加えても良い。これらの希釈溶剤を使用する場合、反応終了後に減圧留去する必要があるため沸点が低く且つ揮発性が高い溶剤が好ましく、具体的にはトルエン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、カルビトールアセテートの使用が好ましい。反応を促進させる為に触媒を使用することが好ましい。使用しうる触媒としては、例えばベンジルジメチルアミン、トリエチルアミン、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、トリフェニルホスフィン、トリフェニルスチビン等が挙げられる。その使用量は反応原料混合物に対して、好ましくは、0.1～10重量%、特に好ましくは0.3～5重量%である。反応中（メタ）アクリル基の重合を防止する為に、重合禁止剤を使用することが

好ましい。重合防止剤としては、例えば、メトキノ、ハイドロキノ、メチルハイドロキノ、フェノチアジン、ジブチルヒドロキシトルエン等が挙げられる。その使用量は反応原料混合物に対して好ましくは0.01~1重量%、特に好ましくは0.05~0.5重量%である。反応温度は、通常60~150℃、特に好ましくは80~120℃である。また、反応時間は好ましくは5~60時間である。

#### 【0026】

反応性及び粘度の制御のために(メタ)アクリル基を含有する硬化性樹脂として(メタ)アクリル酸エステルのモノマー及び/又はオリゴマーを併用しても良い。そのようなモノマー、オリゴマーとしては、例えば、ジペンタエリスリトールと(メタ)アクリル酸の反応物、ジペンタエリスリトール・カプロラクトンと(メタ)アクリル酸の反応物等が挙げられるが、液晶に対する汚染性が低いものならば特に制限されるものではない。

#### 【0027】

本発明の液晶シール剤に用いられるラジカル発生型光重合開始剤(e)としては、液晶の特性に比較的影響が小さいi線(365nm)付近に感度を持ち、なお且つ液晶汚染性が低い開始剤であることが好ましい。使用しうるラジカル発生型光重合開始剤としては、例えば、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、ジエチルチオキサントン、ベンゾフェノン、2-エチルアンスラキノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-メチルー[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノー1-プロパン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、3,6-ビス(2-メチルー2-モルホリノプロピオニル)-9-n-オクチルカルバゾール、1,7-ビス(9-アクリジル)ヘプタン等があげられ、好ましいものとしては、例えば3,6-ビス(2-メチルー2-モルホリノプロピオニル)-9-n-オクチルカルバゾール等のカルバゾール系光重合開始剤、1,7-ビス(9-アクリジル)ヘプタン等のアクリジン系光重合開始剤等があげられる。

#### 【0028】

本発明の液晶シール剤中、(メタ)アクリル基を含有する硬化性樹脂(d)成

分に対するラジカル発生型光重合開始剤 (e) の配合比は、通常 (d) 成分 100 重量部に対して 0.1~10 重量部、好ましくは 0.5~3 重量部である。ラジカル発生型光重合開始剤の量が 0.1 重量部より少ないと光硬化反応が充分でなくなり、10 重量部より多くなると液晶に対する開始剤による汚染や硬化樹脂特性の低下が問題になる虞がある。

#### 【0029】

本発明の液晶シール剤は、その接着強度を向上させるために、シランカップリング剤 (f) を含有することが好ましい。使用しうるシランカップリング剤としては、例えば 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル) 3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル) 3-アミノプロピルメチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、N-(2-(ビニルベンジルアミノ) エチル) 3-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤が挙げられる。これらシランカップリング剤は2種以上を混合して用いても良い。これらのうち、より良好な接着強度を得るためにはシランカップリング剤がアミノ基を有するシランカップリング剤であることが好ましい。シランカップリング剤を使用する事により接着強度が向上し、耐湿信頼性が優れた液晶シール剤が得られる。

#### 【0030】

本発明の液晶シール剤には必要に応じて更にイオン捕捉剤を含有せしめてもよい。イオン捕捉剤の添加は液晶シール剤の不純物無機イオンを吸着、固定化し液晶に溶出する無機イオンを低減するため、液晶の比抵抗値の低下を防ぐ効果がある。イオン捕捉剤としては、イオン捕捉能を有する無機化合物であることが好ましい。ここで言うイオン捕捉能は、リン酸、亜リン酸、有機酸アニオン、ハロゲ



ンアニオン、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン等を捕捉することによりイオン性不純物を減少させるものである。用いるイオン捕捉剤としては、例えば一般式  $\text{BiO}_X(\text{OH})_Y(\text{NO}_3)_Z$  [ここで、 $X$ は0.9~1.1、 $Y$ は0.6~0.8、 $Z$ は0.2~0.4の正数である] で表される酸化ビスマス系イオン捕捉剤、酸化アンチモン系イオン捕捉剤、リン酸チタン系イオン捕捉剤、リン酸ジルコニウム系イオン捕捉剤、一般式  $\text{Mg}_X\text{Al}_Y(\text{OH})_{2X+3Y-2Z}(\text{CO}_3)_Z \cdot m\text{H}_2\text{O}$  [ここで、 $X$ 、 $Y$ 、 $Z$ は  $2X+3Y-2Z \geq 0$  を満たす正数、 $m$ は正数である] で表されるハイドロタルサイト系イオン捕捉剤等が挙げられる。これらのイオン捕捉剤は、例えば、IXE-100 (東亜合成株式会社製、リン酸ジルコニウム系イオン捕捉剤)、IXE-300 (東亜合成株式会社製、酸化アンチモン系イオン捕捉剤)、IXE-400 (東亜合成株式会社製、リン酸チタン系イオン捕捉剤)、IXE-500 (東亜合成株式会社製、酸化ビスマス系イオン捕捉剤)、IXE-600 (東亜合成株式会社製、酸化アンチモン・酸化ビスマス系イオン捕捉剤)、DHT-4A (ハイドロタルサイト系イオン捕捉剤、協和化学工業株式会社)、キョーワードKW-2000 (ハイドロタルサイト系イオン捕捉剤、協和化学工業株式会社) として市販されている。これらは単独でも2種以上を混合して用いても良い。イオン捕捉剤は液晶シール剤組成物中で通常0.01~5重量%を占める割合で用いるのが好ましい。

#### 【0031】

本発明による液晶シール剤には、さらに必要に応じて、有機溶媒、有機充填材、応力緩和材、ならびに顔料、レベリング剤、消泡剤などの添加剤を配合することができる。

#### 【0032】

本発明の液晶シール剤は、ビスフェノールS型エポキシ樹脂 (a)、熱硬化剤 (b)、及び平均粒径  $3 \mu\text{m}$  以下の充填材 (c)、(メタ)アクリル基を含有する硬化性樹脂 (d)、ラジカル発生型光重合開始剤 (e)、シランカップリング剤 (f)、の含有量が、液晶シール剤中 (a) 成分5~80重量%、(b) 成分2~20重量%、(c) 成分5~50重量%、(d) 成分5~80重量%、(e) 成分0.1~3重量%、(f) 成分0.2~2重量%である。この本発明の液

晶シール剤を得るには、例えば (a)、(d)、(e) 成分を前記した混合割合で溶解混合する。次いでこの混合物に (b)、(c)、(f)、(g) 成分等の所定量を添加し、公知の混合装置、例えば 3 本ロール、サンドミル、ボールミル等により均一に混合することにより本発明の液晶シール剤を製造することができる。必要により、混合が終わったあと夾雑物を除く為に、濾過処理を施してもよい。

### 【0033】

本発明の液晶セルは、基板に所定の電極を形成した一对の基板を所定の間隔に対向配置し、周囲を本発明の液晶シール剤でシールし、その間隙に液晶が封入されたものである。封入される液晶の種類は特に限定されない。ここで、基板としてはガラス、石英、プラスチック、シリコン等からなる少なくとも一方に光透過性がある組み合わせの基板から構成される。その製法は、例えば本発明の液晶シール剤に、グラスファイバー等のスペーサー（間隙制御材）を添加後、該一对の基板の一方にディスペンサー等により該液晶シール剤を堰状に塗布した後、該液晶シール剤堰の内側に液晶を滴下し、真空中にてもう一方のガラス基板を重ね合わせ、ギャップ出しを行う。ギャップ形成後、紫外線照射機により液晶シール部に紫外線を照射させて光硬化させる。紫外線照射量は、通常  $500 \sim 6000 \text{ mJ/cm}^2$ 、好ましくは  $1000 \sim 4000 \text{ mJ/cm}^2$  の照射量である。その後、 $90 \sim 130^\circ\text{C}$  で  $1 \sim 2$  時間硬化することにより本発明の液晶表示セルを得ることができる。スペーサーとしては、例えばグラスファイバー、シリカビーズ、ポリマービーズ等があげられる。その直径は、目的に応じ異なるが、通常  $2 \sim 8 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $4 \sim 7 \mu\text{m}$  である。その使用量は、本発明の液晶シール剤 100 重量部に対し通常 0.1～4 重量部、好ましくは 0.5～2 重量部、更に、好ましくは 0.9～1.5 重量部程度である。

### 【0034】

本発明の液晶シール剤は、製造工程を通して液晶に対して極めて汚染性が低く、基板への塗布作業性、貼り合わせ性、接着強度、室温での使用可能時間（ポットライフ）、低温硬化性に優れる。このようにして得られた本発明の液晶表示セルは、液晶汚染による表示不良が無く、接着性、耐湿信頼性に優れたものであ

る。

### 【0035】

#### 【実施例】

以下に実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

### 【0036】

合成例：ビスフェノールSグリシジルエーテル化物の合成

ビスフェノールS 1250 g、ECH-N 926 g、ECH-R 1728 g、メタノール 436 g、水 125 gを加え窒素雰囲気下で攪拌しながら60℃にまで昇温し、溶解した。次いでフレーク状の水酸化ナトリウム 445 gを100分かけて分割添加した後、更に65℃で3時間、後反応を行った。反応終了後、70℃の湯水を2400 gを加えて水洗した後油層から130℃で減圧下、過剰のエピクロルヒドリンなどを留去した。残留物にメチルイソブチルケトン 2900 g、水 133 g、を加え溶解し、70℃にまで昇温した。攪拌下で30%の水酸化ナトリウム水溶液 133 gを加え、1時間反応を行った後、水 3600 gで水洗を3回行い、180℃で減圧下メチルイソブチルケトンを留去し、ビスフェノールSグリシジルエーテル化物 1810 gを得た。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は181 g/e qであった。

### 【0037】

#### 実験例1：液晶溶出物テスト

液晶と上記記載の方法で合成したエポキシ樹脂の接触により液晶に溶出するシール剤構成成分をガスクロマトグラフィーで定量した。すなわち、サンプル瓶にビスフェノールSエポキシ樹脂を0.1 g入れ、液晶（メルク社製、MLC-6866-100）1 mlを加えた後、シール剤の硬化条件を想定して120℃オーブンに1時間接触処理した。その後、1時間室温にて放置し、空のサンプル瓶に接触処理後の液晶を移し替えた。この液晶に溶出したエポキシ樹脂を、ペンタデカンを内部標準物質に用い、ガスクロマトグラフィーにて液晶に対する溶出量（wt %）を定量した。比較例にはビスフェノールA型液状エポキシ樹脂を用いた（比較例1）。結果を表1に示す。

## 【0038】

(表1)

	合成例	比較例 1
溶出量 (wt %)	0.6	9.2

## 【0039】

表1から明らかなように、比較例1のビスフェノールA型エポキシ樹脂では、溶出量が9.2 wt %に達する。これに対し、本発明で使用するビスフェノールS型エポキシ樹脂では、溶出量が0.6 wt %にすぎず、エポキシ樹脂の液晶中への溶出量が約1/15と大幅に減少している。ビスフェノールS型エポキシ樹脂を用いると、ビスフェノールA型エポキシ樹脂に比べ、液晶成分に溶出しにくいことが明らかである。

## 【0040】

## 実施例 1

ビスフェノールF型エポキシ樹脂（日本化薬株式会社製、RE-404P、エポキシ当量160 g/eq、加水分解量30 ppm）に対して、エポキシ基の100%当量のアクリル酸を反応させ、イオン交換水/トルエンの分液処理により精製後、トルエンを留去してビスフェノールFエポキシのアクリレートを得た。得られたビスフェノールFエポキシのアクリレート80重量部、合成例のビスフェノールSエポキシ樹脂20重量部、ラジカル発生型光重合開始剤として3,6-ビス（2-メチル-2-モルホリノプロピオニル）-9-n-オクチルカルバゾール（旭電化工業（株）製、アデカオプトマーN-1414）1.8重量部、アミノシランカップリング剤（N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、信越シリコン（株）製、KBM-603）1.2重量部、を90℃で加熱溶解し、樹脂液を得た。室温に冷却後、イソフタル酸ジヒドラジド（商品名IDH-S；大塚化学（株）製ジェットミル粉碎グレードを更にジェットミルで微粉碎したもの、融点224℃、活性水素当量48.5 g/eq、平均粒径1.7 μm、最大粒径7 μm）5.4重量部、溶融破碎シリカ（龍森（株）製、クリスタライト1FF、平均粒径1.0 μm）30重量部を添加して3本ロールにより混練して液晶シール剤を得た。液晶シール剤の粘度（25℃）は48

0 Pa・sであった(R型粘度計(東機産業(株)製)で測定)。

#### 【0041】

##### 比較例 2

ビスフェノールF型エポキシ樹脂(日本化薬株式会社製、RE-404P、エポキシ当量160 g/eq、加水分解量30 ppm)に対して、エポキシ基の100%当量のアクリル酸を反応させ、イオン交換水/トルエンの分液処理により精製後、トルエンを留去してビスフェノールFエポキシのアクリレートを得た。得られたビスフェノールFエポキシのアクリレート80重量部、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂(日本化薬(株)製、RE-310P、エポキシ当量170 g/eq、加水分解性塩素量120 ppm)20重量部、ラジカル発生型光重合開始剤として3,6-ビス(2-メチル-2-モルホリノプロピオニル)-9-n-オクチルカルバゾール(旭電化工業(株)製、アデカオプトマーN-1414)1.8重量部、アミノシランカップリング剤(N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、信越シリコン(株)製、KBM-603)1.2重量部、を90℃で加熱溶解し、樹脂液を得た。室温に冷却後イソフタル酸ジヒドラジド(商品名IDH-S;大塚化学(株)製ジェットミル粉碎グレードを更にジェットミルで微粉碎したもの、融点224℃、活性水素当量48.5 g/eq、平均粒径1.7 μm、最大粒径7 μm)5.7重量部、溶融破碎シリカ(龍森(株)製、クリスタライト1FF、平均粒径1.0 μm)30重量部を添加して3本ロールにより混練して液晶シール剤を得た。液晶シール剤の粘度(25℃)は200 Pa・sであった(R型粘度計(東機産業(株)製)で測定)

#### 【0042】

##### 実験例 2

次に、実施例1及び比較例2の液晶シール剤について、液晶溶出物テスト、接着強度テスト、ポットライフテストを実施し、またガラス転移点を測定した。結果を表2に示す。

#### 【0043】

(表2)

表 2

	実施例 1	比較例 2
粘度 (Pa · s)	480	200
接着強度 (MPa)	75	75
ポットライフ (粘度増: %)	20	20
硬化物のガラス転移点 (°C)	89	87

液晶汚染性テスト (120°C × 1hr.)

溶出物定量 (ppm)

ビスフェノール A エポキシ樹脂	—	6000
ビスフェノール S エポキシ樹脂	250	—
ビスフェノール F エポキシジアクリレート	450	450
イソフタル酸ジヒドラジド (IDH)	未検出	未検出
合計	700	6450

#### 【0044】

表 2 から明らかなように、実施例 1 に示される本発明の滴下工法用液晶シール剤と比較例 2 に示される公知の部分 (メタ) アクリレート化したビスフェノール A 型エポキシ樹脂を使用した滴下工法用液晶シール剤を対比すると、接着強度、ポットライフ、ガラス転移点ではほぼ同じ数値を示している。しかし、液晶への溶出物量を見ると、比較例 2 の液晶シール剤では 6450 ppm であるのに対し、実施例 1 の液晶シール剤では 700 ppm であり、大幅に減少している。すなわち、本発明の滴下工法用液晶シール剤では、シール剤としての特性を維持したまま、液晶への溶出物の量が大幅に減少していることがわかる。なお、各テストは下記の方法で実施した。

#### 【0045】

接着強度テスト

得られた液晶シール剤 100 g にスペーサーとして 5 μm のグラスファイバー 1 g を添加して混合攪拌を行う。この液晶シール剤を 50 mm × 50 mm のガラス基板上に塗布し、その液晶シール剤上に 1.5 mm × 1.5 mm のガラス片を

貼り合わせUV照射機により  $3000 \text{ mJ/cm}^2$  の紫外線を照射した後、 $120^\circ\text{C}$  オープンに1時間投入して硬化させた。そのガラス片のせん断接着強度を測定した。

#### 【0046】

##### ポットライフテスト

得られた液晶シール剤を  $30^\circ\text{C}$  にて放置し、初期粘度に対しての粘度増加率(%)を測定した。

#### 【0047】

##### ガラス転移点

得られた液晶シール剤をポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムに挟み厚み  $60 \mu\text{m}$  の薄膜としたものにUV照射機により  $3000 \text{ mJ/cm}^2$  の紫外線を照射した後、 $120^\circ\text{C}$  オープンに1時間投入して硬化させ、硬化後PETフィルムを剥がしてサンプルとした。TMA試験機(真空理工株式会社製)引っ張りモードにてガラス転移点を測定した。

#### 【0048】


##### 液晶溶出物テスト

液晶と未硬化のシール剤の接触により液晶に溶出したシール剤構成成分をガスクロマトグラフィーで定量した。サンプル瓶に液晶シール剤を  $0.1 \text{ g}$  入れ、液晶(メルク社製、MLC-6866-100)  $1 \text{ ml}$  を加えた後、シール剤の硬化条件を想定して  $120^\circ\text{C}$  オープンに1時間接触処理した。接触処理条件は光熱併用液晶滴下方式における遮光部を想定して、UV硬化なしの  $120^\circ\text{C}$ 、1時間としたものである。その後、1時間室温にて放置し、空のサンプル瓶に接触処理後の液晶を移し替えた。この液晶に溶出したシール剤構成成分をペンタデカンを内部標準物質に用い、ガスクロマトグラフィーにて溶出量を定量した。

#### 【0049】

##### 【発明の効果】

基板への塗布作業性と貼り合わせ性に優れ、ポットライフが長く、強い接着強度、低液晶汚染性、ギャップ形成能に優れた本発明の液晶シール剤を液晶滴下工法に使用することにより、歩留まり、生産性が向上した液晶表示セルの製造が可



能になった。



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 液晶に対して極めて汚染性が低く、基板への塗布作業性と貼り合わせ性に優れ、可使時間が長く、ポットライフが長く、強い接着強度を有する液晶シール剤を開発すること。

**【解決手段】** エポキシ樹脂（a）及び、熱硬化剤（b）及び平均粒径  $3\ \mu\text{m}$  以下の充填材（c）を含有し、エポキシ樹脂（a）がビスフェノール S 型であることを特徴とする。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-103566
受付番号	50300578293
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成15年 4月 9日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 4月 8日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 0 3 5 6 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 0 8 6 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区富士見 1 丁目 1 1 番 2 号

氏 名

日本化薬株式会社